

采用层层自组装与光化学修饰法在聚氨酯表面 固定生物多糖衍生物^{*}

王艺峰^{1**} 姚祥雨¹ 连鑫鑫¹ 吴仲岗¹ 熊燕飞²

(武汉理工大学¹ 材料科学与工程学院高分子材料与工程系² 理学院生命科学与技术系 武汉 430070)

摘 要 采用层层自组装技术与光化学修饰方法相结合在聚氨酯材料表面固定生物多糖衍生物,首先合成具有光反应活性的叠氮壳聚糖,再在聚氨酯基材表面进行叠氮壳聚糖与香菇多糖硫酸酯的层层自组装,然后通过光化学对自组装多层膜修饰层进行交联,制备得到生物多糖衍生物层层自组装与光化学表面修饰的聚氨酯材料.通过红外光谱、X射线光电子能谱、水接触角测量仪、抗菌活性测试、溶血试验和血小板黏附测试等方法对被修饰聚氨酯材料的表面性能和生物性能进行了分析,测试结果表明修饰后的聚氨酯材料表面的亲水性和血液相容性得到改善,并且被修饰材料对大肠杆菌具有良好的抑制效果.

关键词 层层自组装,光化学反应,聚氨酯,多糖,表面修饰

聚氨酯(PU)材料具有优异的物理机械性能和较好的生物相容性,因而在制造植入人体的各种器件如人工心脏瓣膜、人工透析膜、人工血管等医用高分子材料领域有巨大的应用价值^[1].然而,普通聚氨酯材料作为内置医用材料植入时往往会产生一系列不良反应,例如术后的血栓和炎症反应等.目前,对材料进行表面修饰是改善生物医用材料的表面性能和生物相容性的最直接有效的方法.层层自组装技术是一种基于静电相互作用依次吸附上带异种电荷聚电解质的分子自组装技术,该方法具有操作简单,制备条件温和,自组装分子的选择范围广泛等一系列优点^[2,3],因而层层自组装的研究引起了研究者的广泛关注^[4-6].将层层自组装后的多层膜采用化学方法进行交联,可以提高表面自组装多层膜的稳定性,然而化学交联反应耗时长,1 μm 厚的膜就需要交联几个小时^[7].此外,化学交联试剂往往容易对表面修饰层中的生物大分子等修饰成分的生物活性产生不利的影响.近年来,采用光化学方法进行材料的表面修饰也受到了研究者的关注,光化学修饰法具有反应时间短,不需要苛刻的反应条件和复杂的反应装置,适用于大多数的聚合物表面,能成功地固定不同类型的合成高分子和生物大分子,可以在“掩蔽曝光”条件下进行特定定位点的修

饰等优点^[8,9].因此,有研究者开展了采用光化学修饰法改善层层自组装多层膜性能的研究^[10-12].

目前,将生物多糖类物质固定在材料表面是改善生物医用材料的生物相容性和表面生物性能最为有效的途径之一^[13].值得注意的是,来源于真菌的香菇多糖及其衍生物表现出十分显著的抑制肿瘤、促进免疫调节、抗病毒、抗菌等多种生物活性^[14].因此,如果采用香菇多糖及其衍生物进行生物材料的表面修饰,不仅能够改善材料的表面生物性能,同时能够赋予被修饰材料表面具有特殊的生物活性,从而可以构筑性能更为优异的新型多功能生物医用材料.综上所述,本工作采用层层自组装技术与光化学修饰方法相结合在聚氨酯材料表面固定生物多糖衍生物,首先合成具有光反应活性的叠氮壳聚糖,再利用香菇多糖硫酸酯与叠氮壳聚糖在聚氨酯基材表面进行层层自组装,最后通过光化学对自组装多层膜修饰层进行交联,从而制备得到生物多糖衍生物层层自组装与光化学交联表面修饰的聚氨酯材料.

1 实验部分

1.1 实验试剂

壳聚糖(CS),脱乙酰度 $\geq 90.0\%$,国药集团化学试剂有限公司;聚氨酯,上海鹏博盛聚氨酯有

^{*} 2011-05-06 收稿,2011-07-06 修稿;国家自然科学基金(基金号 50703030,50973087)和中央高校基本科研业务费专项资金(基金号 2010-ZY-CL-049)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yifengwang@whut.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11140

限公司;香菇多糖硫酸酯(LS),4-叠氮苯甲酸,实验室自制;1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCl),Shanghai Medpep co., Ltd;N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED),Sigma 进口分装;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和甲苯等溶剂,国药集团化学试剂有限公司,使用前经过纯化处理;大肠杆菌(*Escherichia coli*),中国典型培养物保藏中心;其它化学试剂均为国产分析纯。

1.2 叠氮壳聚糖的合成

叠氮壳聚糖的合成参考 Mao 等的方法^[15],称取壳聚糖 1 g,EDC·HCl 0.35 g,4-叠氮苯甲酸 0.2 g,倒入 100 mL 甲醇中搅拌,然后再向混合溶液中缓慢滴入 0.755 mL 的 TEMED,在室温下搅拌 72 h,待反应完后过滤,将得到的叠氮壳聚糖(AzCS)粉末用甲醇反复清洗多次,然后在室温条件下避光真空干燥。AzCS 产率为 70%。

1.3 聚氨酯基材表面光化学固定壳聚糖

将经过甲苯和甲醇索氏提取后的聚氨酯溶于 DMF 中,待搅拌完全溶解后将溶液倒入平底成膜盘内,在 65℃ 条件下干燥,将所得聚氨酯薄膜用打孔器制成直径为 7.0 mm,厚度约为 0.3 mm 的圆形膜片,然后分别采用甲苯、无水乙醇超声清洗膜片后,真空干燥备用。

将上述合成的 AzCS 溶解在 1% 的乙酸中,将此溶液涂于聚氨酯膜片表面,在暗处室温干燥。然后用紫外灯(GYZ125,上海明华工贸有限公司亚明特种灯泡厂)进行照射,再用 1% 的乙酸、去离子水反复清洗。清洗完毕后,在 0.012 mol/L 的盐酸溶液中浸泡 30 min,再用去离子水反复清洗,即得到表面光化学固定壳聚糖的聚氨酯膜片基材(PU/AzCS)。

1.4 香菇多糖硫酸酯和叠氮壳聚糖在聚氨酯基材表面的层层自组装

将香菇多糖硫酸酯溶解于 0.14 mol/L NaCl 溶液中,其中香菇多糖硫酸酯的浓度为 1.0 mg/mL,将叠氮壳聚糖溶解于含有 0.1 mol/L 乙酸的 0.14 mol/L NaCl 溶液中,其中叠氮壳聚糖溶液的浓度 1.5 mg/mL;将上述 PU/AzCS 膜片基材浸于香菇多糖硫酸酯溶液中 20 min,然后用 0.14 mol/L NaCl 溶液反复清洗,再将膜片浸入叠氮壳聚糖溶液中反应 20 min,用 0.14 mol/L NaCl 溶液反复清洗,再重复循环上述过程,在两种溶液中分别交替自组装,得到所需要层数的层层自组装多层膜。以上层层自组装均在避光条件下进行,自组装完

的聚氨酯膜片避光室温干燥。

1.5 对聚氨酯材料的层层自组装表面修饰层进行光化学交联

将上述干燥后的聚氨酯膜片,用紫外灯照射 5 min,然后用 1% 乙酸、去离子水反复清洗,在室温下真空干燥,即得到表面层层自组装光化学交联后的聚氨酯材料。其中,PU 代表未经表面修饰的聚氨酯膜片;PU/(AzCS-LS)代表含有 4 个自组装双分子层,最外层为香菇多糖硫酸酯的膜片;依次类推,PU/(AzCS-LS)₅ 代表含有 5 个双分子层,最外层为香菇多糖硫酸酯的膜片。

1.6 红外光谱测试

壳聚糖和叠氮壳聚糖样品采用 Nexus 红外光谱仪(Thermo Nicolet, U. S)进行表征, KBr 压片法制样后在 400 ~ 4000 cm⁻¹ 波长范围扫描;表面层层自组装光化学交联后的 PU/(AzCS-LS)₅ 膜片采用反射红外光谱进行分析,扫描波长范围为 675 ~ 4000 cm⁻¹。

1.7 紫外光谱测试

采用紫外可见分光光度计(UV-2550, SHIMADZU, Japan)对制备的叠氮壳聚糖,以及叠氮壳聚糖与香菇多糖硫酸酯层层自组装多层膜进行检测,扫描波长范围为 200 ~ 400 nm。

1.8 X 射线光电子能谱分析

采用多功能电子能谱仪(ESCALAB MK II 型, VG Scientific Ltd., U. K)分别对表面修饰前后的聚氨酯膜片进行 X 射线光电子能谱分析,研究表面修饰前后聚氨酯膜片表面元素的变化。

1.9 水接触角测试

采用接触角测试仪(JJC-1 型, 长春第五光学仪器厂)表征聚氨酯膜片表面修饰前后亲水性的变化。将 2 μL 去离子水滴在待测聚氨酯膜片表面,待稳定后测出膜片与水滴的左右 2 个夹角,每个样品测量 6 次,其平均值为最终的水接触角,其标准偏差为接触角的误差。

1.10 溶血试验

溶血试验测试参考中华人民共和国国家标准 GB/T 16175-2008《医用有机硅材料生物学评价试验方法》进行。将待测膜片放入含有 10 mL 生理盐水的试管中,以 10 mL 蒸馏水的试管为阳性对照,10 mL 生理盐水的试管为阴性对照,将试管分别放入 37℃ 水浴中 30 min。将新鲜抗凝血液用生理盐水按 4:5 稀释,然后向每个试管中加入 0.2 mL 稀释的血液,在 37℃ 恒温水浴中维持 60 min。

然后以 2500 r/min 离心 10 min, 小心抽取上清液, 紫外可见分光光度计 (UV-7504, 上海欣茂仪器有限公司) 在 545 nm 处测定其吸光度. 每组数据做两次平行实验, 每个样品做 3 个平行测试. 溶血率计算公式为 $[(D_s - D_N)/(D_p - D_N)] \times 100\%$, 其中 D_s 代表测试样品的吸光度, D_N 代表阴性对照的吸光度, D_p 代表阳性对照的吸光度.

1.11 血小板黏附试验

将新鲜抗凝全血 1200 r/min 离心 10 min, 取上层清液, 得到富血小板血浆 PRP. 将富血小板血浆放入 37℃ 下保温. 将经过生理盐水浸泡处理过的膜片放入 48 孔板中, 加入预热的 PRP 覆盖使其覆盖膜片表面, 然后在 37℃ 条件下静置 2 h, 用 pH = 7.4 的磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 清洗数次, 然后在 2.5% 戊二醛的 PBS 中固定 2 h, 固定完毕后用 PBS 清洗数次, 最后依次在 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100% 的梯度乙醇中脱水, 真空干燥后用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (FESEM, JEOL Co, Japan) 观察膜片表面血小板黏附情况.

1.12 抗菌活性测试

抗菌活性测试参考中华人民共和国轻工行业标准 QB/T 2591 - 2003《抗菌塑料—抗菌性能测

试方法和抗菌效果》进行. 测试时采用连续转接 2 次的新鲜细菌培养物 (24 h 内转接), 加入培养液中, 依次做 10 倍递增稀释, 选择菌液浓度为 $(5.0 \sim 10.0) \times 10^5$ CFU/mL 的稀释液作为试验用菌液. 参考 GB 4789.2《食品卫生微生物学检验菌落总数测定》的方法操作, 每组数据做 2 次平行试验, 每个样品做 3 个平行测试. 抗菌率计算公式为 $R(\%) = (B - C)/B \times 100\%$. 式中 R 为抗菌率(%), B 为空白对照样品平均回收菌数 (CFU/片), C 为抗菌样品平均回收菌数 (CFU/片).

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯基材的叠氮壳聚糖与香菇多糖硫酸酯层层自组装和光化学表面修饰

由于壳聚糖分子链含有大量的氨基, 因此利用 EDC·HCl 使 4-叠氮苯甲酸上的羧基与壳聚糖上的氨基进行反应, 将叠氮基团引入到壳聚糖分子链中, 从而制备出具有光反应活性的叠氮壳聚糖 AzCS, 叠氮壳聚糖中还存在一部分未反应的氨基, 可用于后续的层层自组装, 叠氮壳聚糖的制备方法如图 1 所示.

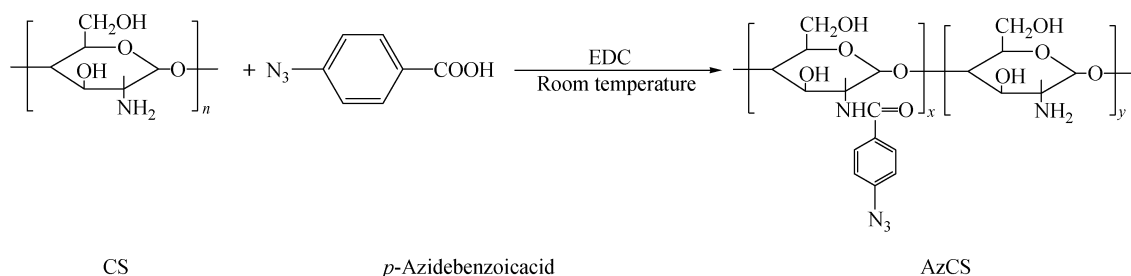


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of AzCS

图 2 是壳聚糖, 叠氮壳聚糖以及 PU/(AzCS-LS)₅ 的红外光谱图. 从图 2 中的 AzCS 与 CS 的红外光谱图相比较可以发现, AzCS 在 2128 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 这是具有光反应活性的叠氮基团—N₃ 的特征峰^[16]. 图 3 是叠氮壳聚糖的紫外吸收光谱图, 从图中可以看出在 272 nm 处出现了叠氮基团—N₃ 的特征紫外吸收^[12]. 因此, 红外光谱和紫外光谱的结果说明了具有光反应活性的叠氮基团—N₃ 已经被引入到壳聚糖的分子链上.

图 4 是聚氨酯表面层层自组装和光化学表面修饰过程的示意图. 本文所采用的聚氨酯基材没有预先经过表面氨化处理, 而是通过先合成出具有光反应活性的叠氮壳聚糖以后, 将其通过光化

学反应固定在聚氨酯基材的表面, 再利用基材表面壳聚糖上的氨基进行层层自组装, 因此可以避免氨化处理过程中的化学反应对基材表面的破坏. 本工作的层层自组装主要是通过叠氮壳聚糖上的带正电的氨基和香菇多糖硫酸酯上带负电的磺酸基来进行的, 然后再采用紫外辐照对表面自组装修饰层进行光化学交联, 从而提高基材表面自组装多层膜修饰层的稳定性. 利用层层自组装技术与光化学修饰方法相结合, 能够极大地缩短自组装膜交联的反应时间, 提高自组装多层膜的稳定性, 为生物医用材料的表面修饰提供一种有效的方法. 从图 2 中的 PU/(AzCS-LS)₅ 红外光谱可以发现, 经过光化学反应后, PU/(AzCS-LS)₅

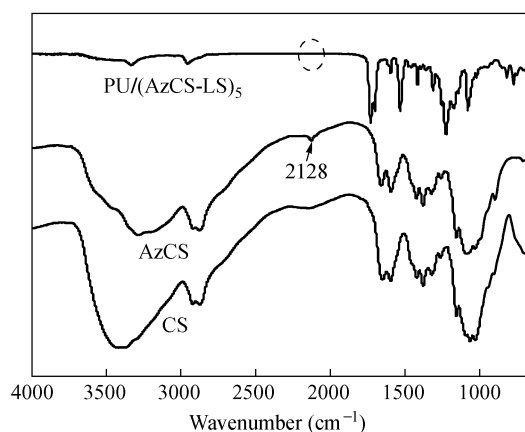
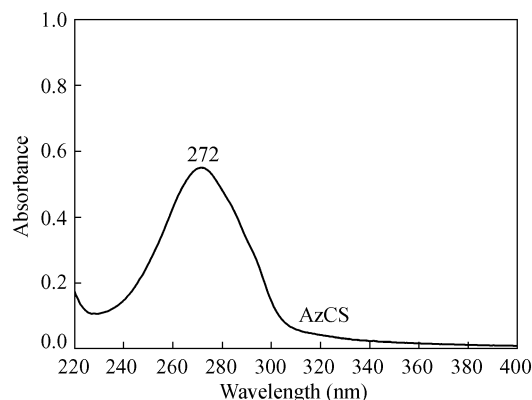
Fig. 2 IR spectra of CS, AzCS and PU/(AzCS-LS)₅

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of AzCS

上的叠氮基团特征峰消失,说明了叠氮基团发生了光化学反应. 芳香叠氮化物具有光活性基团,经过紫外辐照发生光解,产生氮气和高反应活性的

氮烯中间物. 因此,可以利用叠氮基团的光化学反应活性进行基材表面的层层自组装多层膜的光化学交联反应.

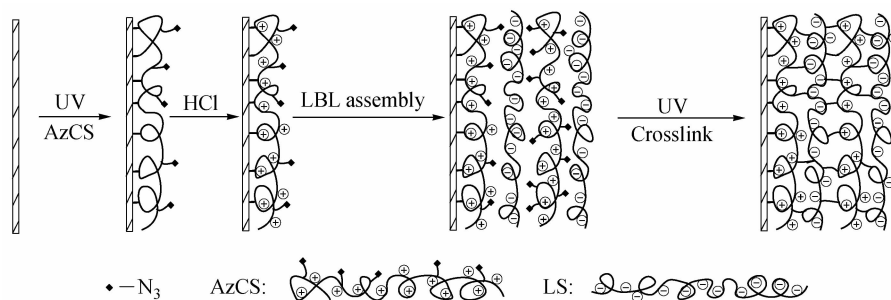
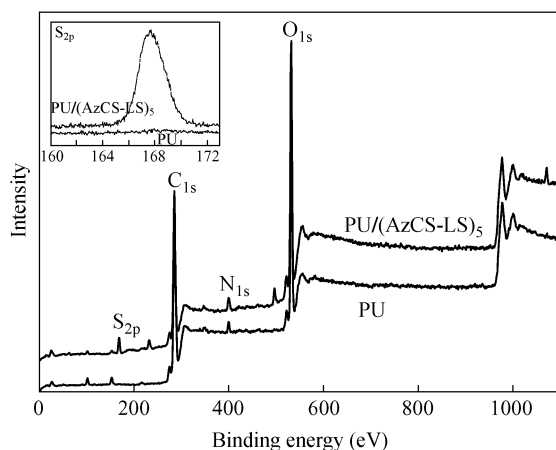


Fig. 4 Schematic diagram of the deposition of LS and AzCS self-assembled multilayer and photochemical crosslinking on PU surface

2.2 层层自组装和光化学表面修饰的聚氨酯材料的表面性能

图5是层层自组装和光化学表面修饰前后聚

Fig. 5 The XPS survey scan spectra of PU and PU/(AzCS-LS)₅

氨酯表面的 X 射线光电子能谱分析图,其中 PU 代表未修饰的聚氨酯材料,PU/(AzCS-LS)₅ 代表层层自组装和光化学表面修饰后的聚氨酯材料. 与未修饰的聚氨酯材料 PU 相比,PU/(AzCS-LS)₅ 的谱图中出现了 S_{2p} 峰(168.9 eV),这说明 PU/(AzCS-LS)₅ 的表面存在有 S 元素. 未修饰的 PU 表面不存在 S 元素,叠氮壳聚糖也不含 S 元素,而香菇多糖硫酸酯含有 S 元素,因此 PU/(AzCS-LS)₅ 表面的 S 元素来源于香菇多糖硫酸酯,表明香菇多糖硫酸酯已经固定到了聚氨酯基材表面.

图6是层层自组装和光化学表面修饰前后聚氨酯材料的静态水接触角的变化,从图中可以看出未进行表面修饰的聚氨酯材料 PU 的水接触角为 69.7°,经过层层自组装和光化学表面修饰后的聚氨酯的水接触角在组装完第一个双分子层后,呈逐渐下降的趋势,并且在同一双分子层当叠氮壳聚糖为最外层时的水接触角略高于香菇多糖

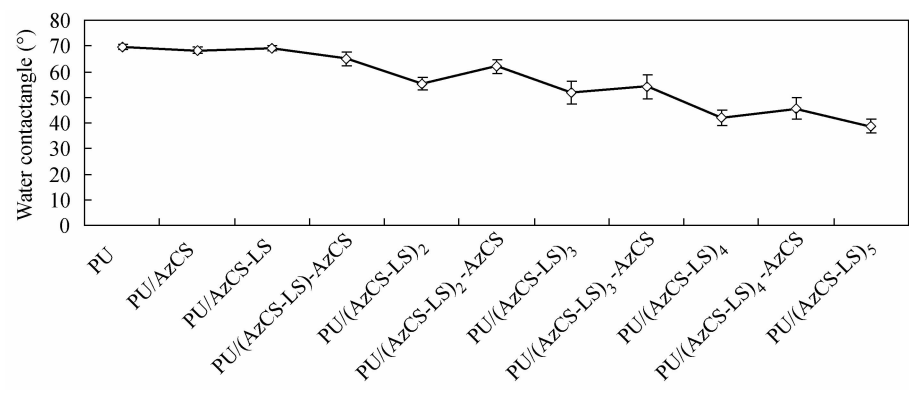


Fig. 6 Contact angle data with alternate deposition of AzCS/LS

硫酸酯为最外层的水接触角,当层层自组装达到五个双分子层时水接触角达到稳定值为 38.7° . 以上结果表明,经过层层自组装和光化学表面修饰后的聚氨酯材料表面的亲水性提高. 由于本工作采用的表面修饰物质是生物多糖类物质,生物多糖类物质的分子结构中含有大量的亲水基团,具有良好的亲水性,因而能够有效改善被修饰材料表面的亲水性,而生物材料表面亲水性的提高有利于改善材料的生物相容性.

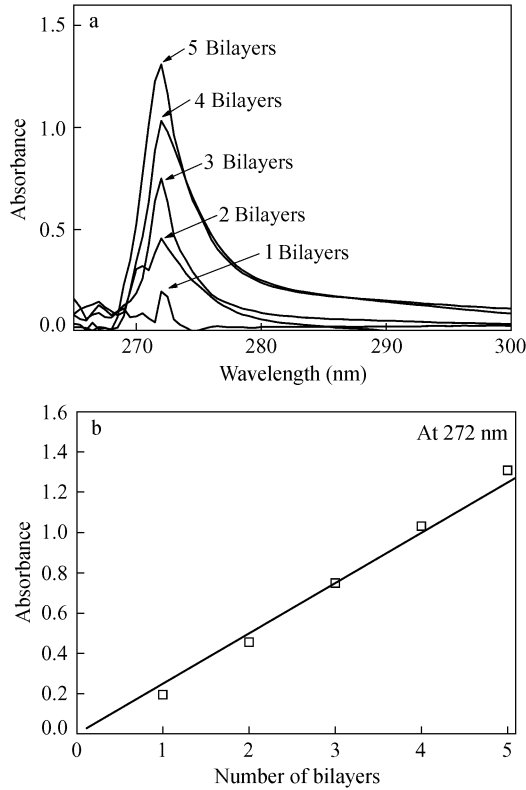


Fig. 7 UV-Vis spectra of AzCS and LS multilayer films: (a) UV-Vis spectra of different bilayers and (b) UV-Vis absorption at 272 nm versus different bilayers

叠氮壳聚糖具有叠氮基团,因此可以通过叠

氮基团的特征紫外吸收的变化来检测叠氮壳聚糖与香菇多糖硫酸酯的层层自组装. 每组装一个双分子层后用紫外光谱进行检测,图 7(a)是表面具有不同双分子层膜片的紫外吸收光谱,可以发现 272 nm 的叠氮基团特征紫外吸收随着层层自组装层数目的增加而增加. 图 7(b)可以进一步发现在 272 nm 的叠氮基团特征紫外吸收随着多层膜的增加基本上呈线性变化,即随着自组装层数的增加,紫外吸收也随之线性增加.

溶血试验是通过材料与血液直接接触,测定红细胞释放的血红蛋白量以检测材料的体外溶血程度,是对医用材料和制品的体外溶血性进行评价的体外实验,溶血率不大于 5%,则材料符合作为医用材料溶血试验的要求. 由于溶血试验能够检测生物材料与红细胞的相互作用,是一项非常重要的血液相容性评价试验^[17]. 表 1 为层层自组装和光化学表面修饰前后 PU 的溶血试验结果,从表中可以看出未修饰的 PU 的溶血率为 0.95%,而经过层层自组装和光化学表面修饰后的 $\text{PU}/(\text{AzCS-LS})_5$ 溶血率为 0.08%,溶血试验结果说明经过修饰后的聚氨酯材料的血液相容性得到了改善.

Table 1 The results of hemolysis test of PU and $\text{PU}/(\text{AzCS-LS})_5$

Samples	Optical density value	Hemolysis percentage(%)
Positive control	0.7212 ± 0.0187	100
Negative control	0.0087 ± 0.0006	0
PU	0.0155 ± 0.0017	0.95
$\text{PU}/(\text{AzCS-LS})_5$	0.0093 ± 0.0006	0.08

当生物材料与血液相接触时,它们之间会发生一系列的反应,首先是血浆蛋白在材料表面吸附,然后引起血小板的黏附、激活和聚集,最后凝

血系统和纤溶系统被激活,导致血栓的形成和凝血产生.因此,生物材料表面黏附的血小板数量越多,材料就越容易引起血栓和凝血.图8是修饰前后的聚氨酯材料表面的血小板黏附的SEM图,从图中可以观察到,在未修饰的PU表面黏附的

血小板数量多,分布比较密集,并且血小板发生聚集;而经过修饰后的 $\text{PU}/(\text{AzCS-LS})_5$ 表面黏附的血小板数量明显较少,分布比较分散.因此,血小板黏附试验结果也表明经过表面修饰后的聚氨酯材料的血液相容性得到了改善.

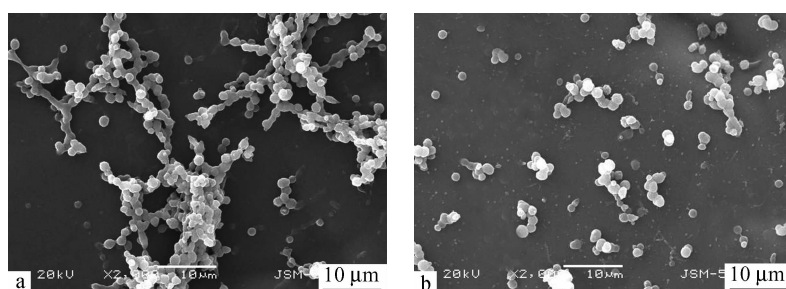


Fig. 8 SEM images of platelets on the surfaces of (a) unmodified PU film and (b) $\text{PU}/(\text{AzCS-LS})_5$ film

当生物材料植入体内后,材料表面如果出现细菌的黏附和繁殖,会引发机体组织发生病变,从而导致相关组织感染和植入手术的失败.因此,生物材料表面具有抑制细菌黏附和生长的生物活性,就能对植入材料引起的术后感染及炎症反应起到有效控制作用.图9是层层自组装和光化学表面修饰前后的聚氨酯材料对大肠杆菌的抑制效果图,其中control代表未加入样品的空白培养基对照组.从图中可以发现,经过过夜培养后,

control组大肠杆菌的浓度为 6.87×10^8 CFU/mL,未修饰的PU的大肠杆菌浓度为 6.76×10^8 CFU/mL,而经过层层自组装和光化学表面修饰后的 $\text{PU}/(\text{AzCS-LS})_4\text{-AzCS}$ 和 $\text{PU}/(\text{AzCS-LS})_5$ 的大肠杆菌浓度分别为 4.79×10^8 CFU/mL和 3.39×10^8 CFU/mL,与未修饰的PU相比,对大肠杆菌的抑制作用分别提高了28.7%和49.1%.以上结果表明,经过层层自组装和光化学表面修饰后的PU对大肠杆菌具有良好的抑制效果.

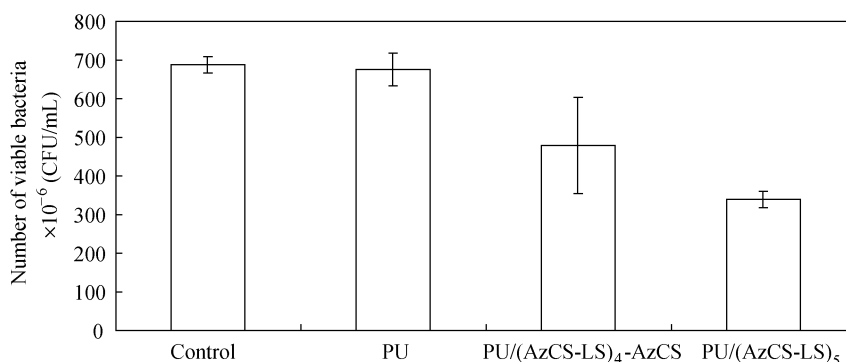


Fig. 9 The viable bacteria number of *Escherichia coli* after incubating with PU and modified PU for 24 h

采用壳聚糖和香菇多糖衍生物进行聚氨酯基材的表面修饰,生物多糖类物质本身具有十分良好的生物相容性.香菇多糖及其衍生物表现出多种显著的生物活性,而香菇多糖硫酸酯衍生物也是一种带有磺酸基的类肝素物质,利用香菇多糖硫酸酯进行生物材料的表面修饰有利于提高被修饰材料的血液相容性.壳聚糖是一种带有氨基的生物多糖,它具有广谱抗菌性和抗感染等作用,壳聚糖分子中氨基对抗菌起重要作用^[18].因此,采

用壳聚糖和香菇多糖衍生物进行聚氨酯基材的表面修饰,可以提高被修饰材料的血液相容性和抗菌生物活性.

3 结论

本文采用层层自组装技术与光化学修饰方法相结合,在聚氨酯材料表面固定壳聚糖和香菇多糖衍生物.对材料的表面性能和生物性能测试结果表明,经过生物多糖层层自组装和光化学表面

修饰后的聚氨酯材料表面亲水性提高,溶血试验和血小板黏附测试表明经过修饰后的聚氨酯材料的血液相容性得到了改善,并且经过修饰后的聚氨酯材料对大肠杆菌具有良好的抑制效果.

REFERENCES

- 1 Melnig V, Apetroaei N, Dumitrascu N, Suzuki Y, Tura N. *J Optoelectronics Adv Mater*, 2005, 7(5): 2521 ~ 2528
- 2 Tang Z Y, Wang Y, Podsiadlo P, Kotov N A. *Adv Mater*, 2006, 18: 3203 ~ 3224
- 3 Zhang Xi(张希). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (10): 905 ~ 912
- 4 Yan Xuejia(焉学佳), Deng Yonghong(邓永红), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (5): 440 ~ 445
- 5 Zhang P, Qian J W, Xuan L J, Bai Y X, An Q F, Choi P. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(3): 297 ~ 306
- 6 Qiu Xueqing(邱学青), Wu Yuan(吴渊), Deng Yonghong(邓永红), Yang Dongjie(杨东杰), OuYang Xinping(欧阳新平), Yi Conghua(易聪华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (6): 699 ~ 704
- 7 Aurore S, Gregory F, Rodolphe O. *Langmuir*, 2006, 22: 1193 ~ 1200
- 8 Tomohiro K, Hirokazu H, Kazuhiko I, Yoshihiro I. *Biomaterials*, 2005, 26: 1381 ~ 1388
- 9 Mamiko N, Fumihiko H, Makoto M, Masaaki T, Taiji I, Osamu W. *Macromolecules*, 2007, 40: 623 ~ 629
- 10 Sun J Q, Wu T, Sun Y P, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C, Cao W X. *Chem Commun*, 1998, 1853 ~ 1854
- 11 Zhang H Y, Li X Y, Wang X G. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(2): 269 ~ 275
- 12 Wu G L, Shi F, Wang Z Q, Liu Z, Zhang X. *Langmuir*, 2009, 25: 2949 ~ 2955
- 13 Wang Yifeng(王艺峰), Xu Wei(徐伟). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 2007, (12): 56 ~ 60
- 14 Wasser S P. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2002, 60: 258 ~ 274
- 15 Mao C, Zhu J J, Hu Y F. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2004, 38: 47 ~ 53
- 16 Zhu A P, Zhang M, Wu J, Shen J. *Biomaterials*, 2002, 3: 4657 ~ 4665
- 17 Zhang Lingli(张伶俐), Zhu Weijing(朱蔚精), Tan Yanfei(谭言飞), Qu Shuxin(屈树新), Zhang Xingdong(张兴栋). *Journal of Biomedical Engineering(生物医学工程学杂志)*, 2004, 21(1): 111 ~ 114
- 18 Shi Xiaowen(施晓文), Li Xiaoxia(李晓霞), Du Yumin(杜予民). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (1): 1 ~ 11

IMMOBILIZATION OF POLYSACCHARIDE DERIVATIVES ON POLYURETHANE SURFACE THROUGH LAYER-BY-LAYER SELF-ASSEMBLY AND PHOTOCHEMICAL MODIFICATION

WANG Yifeng¹, YAO Xiangyu¹, LIAN Xinxin¹, WU Zhongkui¹, XIONG Yanfei²

(¹ Department of Polymer Materials and Engineering, School of Materials Science and Engineering,

² Department of Biological Science and Technology, School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Polysaccharide derivatives were immobilized on the surface of polyurethane (PU) through layer-by-layer self-assembly technique and photochemical modification method. At first, azido-chitosan (AzCS) was synthesized and immobilized on the polyurethane substrates by UV irradiation. Then, lentinan sulfate (LS) and azido-chitosan were alternatively deposited on the polyurethane substrates through layer-by-layer self-assembly technique. Finally, the self-assembled multilayers were cross-linked by UV irradiation. From above steps, the polysaccharide derivatives modified polyurethanes were prepared. The surface properties of the modified polyurethanes were evaluated by infrared spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and water contact angle measurement. The antibacterial activity against *Escherichia coli* and blood compatibility of unmodified and modified PU were tested *in vitro*, respectively. The results showed that the water contact angle of the modified surfaces decreased gradually during the successive buildup of the multilayers. The hemolysis test and platelet adhesion test both indicated that the blood compatibility of PU surfaces was improved after surface modification. Moreover, the modified surfaces showed antibacterial activity against *Escherichia coli*. The number of viable *Escherichia coli* on the modified surface decreased by 49%. Thus, the surface modification of polysaccharide derivatives through layer-by-layer self-assembly and photochemical modification not only improves the hydrophilicity and hemocompatibility of the modified PU, but also introduces special antibacterial bioactivity onto the modified surfaces.

Keywords Layer-by-layer self-assembly, Photochemical reaction, Polyurethane, Polysaccharide, Surface modification